

Warszawa, dnia 5 lipca 1955 r.

C096 45/16



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 35572

Kl. 22 a, ^{45/16}

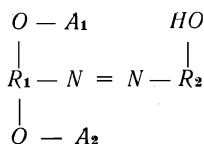
Ciba Société Anonyme
(Bazyleja, Szwajcaria)

Sposób wytwarzania barwników jednoazowych zawierających chrom

Udzielono patentu z mocą od dnia 10 lutego 1949 r.

Pierwszeństwo: 26 lutego 1948 r. (Szwajcaria)

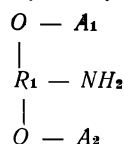
Stwierdzono, że otrzymuje się cenne barwniki jednoazowe zawierające chrom, jeśli na barwniki jednoazowe o wzorze ogólnym



dzia   się, w warunkach, w których następuje od-
szczepienie reszty A_1 , środkami oddającymi chrom,
przy czym w podanym wzorze R_1 oznacza wolną
od siarki, aromatyczną resztę szeregu benzenowe-
go, zawierającą podstawniki $-N=N-$,
 $-O-A_1$ i $-O-A_2$ w położeniu 1, 2, 5
względem siebie, A_1 i A_2 oznaczają reszty alky-
lowe, a R_2 oznacza resztę naftalenową, która
zawiera jedną lub dwie grupy sulfonowe i w
jednym z położeń 1 lub 2 jest związana z gru-
p   azową, a w drugim z położeń 1 lub 2 z gru-
p   wodorotlenową.

Barwniki jednoazowe, odpowiadające podane-
mu wzorowi i s  uj  ce jako materiały wyjściowe

w sposobie według wynalazku, można otrzyma  ,
jeśli związek dwuazowy aminy o wzorze ogólnym



w którym R_1 oznacza wolną od siarki, aromatyczną
resztę szeregu benzenowego, zawierającą pod-
stawniki $-NH_2$, $-O-A_1$ i $-O-A_2$ w położeniu 1,
2, 5 względem siebie, a A_1 i A_2 oznaczają reszty
alkylowe,   aczy się z kwasem 2-oksynaftalenoje-
dno- lub dwusulfonowym, sprzęgającym się w po-
  o  eniu 1, lub z kwasem 1-oksynaftalenojedno-
lub dwusulfonowym, sprzęgającym si   położe-
niu 2.

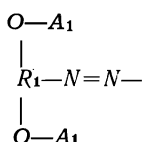
W aminach o podanym wzorze, stosowanych
jako składnik dwuazowania, reszta R_1 może być
wolną od dalszych podstawników albo też może
zawiera   dalsze podstawniki, jednakże wolne od
siarki. Jako podstawniki, wchodz   np. w grę gru-
py nitrowe, acyloaminowe lub alkylove, atomy
chlorowców, np. fluor lub brom, a zw  -
szcza chlor.

Grupy alkylove A_1 i A_2 mogą być jednakowe lub różne. Pod określeniem grupy alkylove rozumie się oprócz prostoliniowych alifatycznych reszt węglowodorowych również rozgałęzione alifatyczne reszty węglowodorowe i reszty cykloalkylowe które ze swej strony mogą być wolne od podstawników lub też podstawione. Na ogół uzyskuje się szczególnie dobre wyniki stosując aminy o wyżej podanym wzorze, w których reszty alkylove A_1 i A_2 zawierają niewielką liczbę, np. 1 — 4, atomów węgla.

Jako przykłady takich amin, można wymienić 1-amino- 2, 5-dwumetoksybenzen, 1-amino-2, 5-dwumetoksy-4-chlorobenzen, 1-amino-2,5-dwumetoksy-4-nitrobenzen, 1-amino-2,5-dwumetoksy-4-metylobenzen, 1-amino-2,5-dwumetoksy-4-benzoyloaminobenzen, 1-amino-2-metoksy-5-etoksybenzen, 1-amino-2-metoksy-5-allyloksybenzen, 1-amino-2,5-dwumetoksybenzen, 1-amino-2-metoksy-5-butyloksybenzen, 1-amino-2,5-dwumetoksy-4-nitrobenzen, 1-amino-2,5-dwumetoksy-4-chlorobenzen. Jako składniki sprzęgania, wchodzi w grę np. następujące kwasy oksynaftalenosulfonowe: kwas 1-oksynaftaleno-3-, -4- lub -5-sulfonowy, kwas 1-oksynaftaleno-3, 6-, -3,8- lub -4,8-dwusulfonowy, kwas 2-oksynaftaleno-4-, -5-, -6-, -7- lub -8-sulfonowy, kwas 2-oksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy; dalej kwasy oksynaftalenosulfonowe z dalszymi podstawnikami, np. 3-amid kwasu 1-oksynaftaleno-3,8-dwusulfonowego, 3-N-butyloamid kwasu 1-oksynaftaleno-3, 8-dwusulfonowego, 3-N-metyloanilid kwasu 1-oksynaftaleno-3,8-dwusulfonowego.

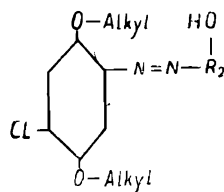
Dwuazonowanie amin o wyżej podanym wzorze przeprowadza się w znany sposób, np. za pomocą azotynu sodu i kwasu solnego. Sprzęganie związków dwuazonowych z kwasami oksynaftaleno-jedno lub dwusulfonowymi przebiega korzystnie w środowisku zasadowym, np. zalkalizowanym węglanem sodu. Sprzęganie można też ewentualnie przeprowadzać w obecności organicznych rozpuszczalników, np. alkoholu lub pirydyny.

Z pośród barwników jednoazowych odpowiadających podanemu wyżej ogólnemu wzorowi nadają się do wytwarzania cennych barwników zawierających chrom zwłaszcza te, które w reszcie.



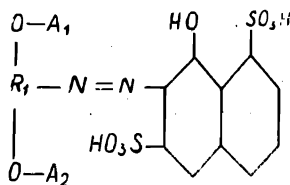
w pozycji para do grupy $-N=N-$, zawierają, jeden z podanych wyżej podstawników, najkorzy-

stniej atom chloru, a więc np. barwniki jednoazowe o wzorze

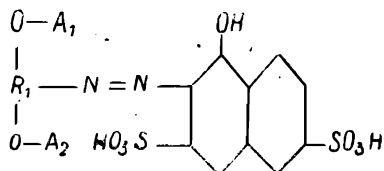


przy czym grupy alkylove A_1 i A_2 mogą być np. grupami etylowymi lub najkorzystniej metylowymi.

Jeśli chodzi o resztę R_2 , to zwłaszcza cenniejsze okazują się te barwniki, w których ta reszta naftalenowa zawiera grupę wodorotlenową w położeniu 1, a co za tym idzie w położeniu 2 jest związana z mostkiem azowym, przy czym zwłaszcza cenne związki zawierające chrom dają barwniki z resztami naftalenowymi zawierającymi dwie grupy sulfonowe, np. barwniki o wzorze



a zwłaszcza o wzorze



Barwniki jednoazowe stosowane, jako materiały wyjściowe, w sposobie według wynalazku, można wyodasabniać z mieszaniny sprzęgania i uwalniać od zanieczyszczeń. Na ogół jednak można do traktowania środkami oddającymi metal używać masy reakcyjnej po sprzęganiu jako całości bez pośredniego wyodasabniania. Jest przy tym jednak z reguły rzeczą konieczną doprowadzenie pH mieszaniny, przed reakcją ze środkiem oddającym metal, do wartości korzystnej do przebiegu tej reakcji co osiąga się przez słabe zakwaszenie kwasem mineralnym.

Jako środki oddające chrom wchodzi w grę w sposobie według wynalazku przede wszystkim sole trójwartościowego chromu, np. fluorek, siarczan, octan lub mrówczan chromu. Traktowanie środkami oddającymi chrom przeprowadza się w takich warunkach, w których następuje odszczepienie

reszty alkylowej. ~~Przy~~ **Przy** odczczepianie przy równoczesnym tworzeniu się zespolonego związku chromowego przeprowadza się według znanej metody, traktując środkiem oddającym chrom, np. mrowczanem lub siarczanem chromu, w środowisku wodnym, najkorzystniej zakwaszonym kwasem mineralnym, pod ciśnieniem, w podwyższonej temperaturze, np. w temperaturach od 110°C do 140°C.

Barwniki wytwarzane sposobem według wynalazku nadają się przede wszystkim do barwienia materiałów pochodzenia zwierzęcego, np. jedwabiu, skóry a zwłaszcza wełny dalej do barwienia włókien syntetycznych z poliamidów lub poliuretanów. Wybarwienia uzyskiwane przy użyciu tych produktów odznaczają się dobrą trwałością na pranie, na folusz i na światło, równomiernością krycia, czystością barw i utrzymują czystość barwy również przy świetle sztucznym.

W podanych niżej przykładach części oznaczają części wagowe, a procenty — procenty wagowe.

Przykład I. 15,3 części 2,5-dwumetoksy-1-aminobenzenu dwuazonuje się w znany sposób za pomocą 7 części azotynu sodu w obecności 30 części 30%-owego kwasu solnego. Przesączony roztwór związku dwuazonowego wprowadza się przy dobrym mieszaniu do oziębionego do temperatury 10°C roztworu 23 części kwasu 2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 40 części bezwodnego węglanu sodu w 400 częściach wody. Utworzony barwnik, wytrącający się w przeważającej ilości, odsącza się. Po wysuszeniu przedstawia on ciemno zabarwioną substancję, która rozpuszcza się w rozcieńczonym roztworze węglanu sodu z zabarwieniem pasowoczerwonym, a w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem niebieskim. Z kwaśnej kąpeli barwi ona wełnę na odcienie pasowoczerwone.

Barwnik ten przeprowadza się w zespolony związek z chromem, najkorzystniej bez uprzedniego suszenia. W tym celu otrzymany jak wyżej barwnik w postaci pasty rozrabia się z 1000 części gorącej wody i dodaje 10%-owego kwasu siarkowego aż do odczynu słabo kwaśnego. Po dodaniu siarczanu chromu ($Cr_2/ISO_4/s$) w ilości odpowiadającej zawartości 5,7 części Cr , ogrzewa się mieszaninę reakcyjną w wyolwionym autoklawie, zaopatrzonym w mieszałko, do temperatury 125°C — 130°C i miesza w tej temperaturze w ciągu 20 godzin. Utworzony związek chromowy wytrąca się w przeważającej ilości. Po oziębieniu do temperatury pokojowej odsącza się go i przemywa 10%-owym roztworem chlorku sodu. Osad z filtru rozpuszcza się w temperaturze 55° — 60°C w 1000 częściach wody przez dodanie 20 części 30%-owego roztworu wodorotlenku sodu. Roztwór barwnika zadaje się rozcieńczonym kwasem solnym

aż do odczynu obojętnego na lakmus. Następnie barwnik wydziela się przez dodanie chlorku sodu. W stanie suchym barwnik przedstawia ciemno zabarwioną substancję, która rozpuszcza się w rozcieńczonym roztworze węglanu sodu z zabarwieniem fiołkowoniebieskim, a w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem zieloniebieskim. Z kąpeli zakwaszonej kwasem siarkowym barwi on wełnę na trwały, równomierny kolor niebieski, który przy świetle sztucznym pozostaje praktycznie taki sam jak przy świetle dziennym.

Barwnik zawierający chrom o podobnych właściwościach otrzymuje się, jeśli zamiast 15,3 części 2,5-dwumetoksy-1-aminobenzenu stosuje się 18,1 części 2,5-dwumetoksy-1-aminobenzenu i poza tym postępuje analogicznie.

Przykład II. 18,8 części 2,5-dwumetoksy-1-amino-4-chlorobenzenu dwuazonuje się w znany sposób za pomocą 7 części azotynu sodu w obecności 30 części 30%-owego kwasu solnego. Otrzymany klarowny roztwór związku dwuazonowego wprowadza się przy dobrym mieszaniu do oziębionego do temperatury 10°C roztworu 31 części kwasu 1-oksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego i 30 części bezwodnego węglanu sodu w 400 częściach wody. Utworzony barwnik wytrąca się w przeważającej ilości. Po wysuszeniu przedstawia on ciemną zabarwioną substancję, która rozpuszcza się w rozcieńczonym roztworze węglanu sodu z zabarwieniem rubinowoczerwonym, a w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem niebieskim. Z kwaśnej kąpeli barwi on wełnę na niebieskawoczerwone odcienie.

Barwnik ten bez wyodosabniania go przeprowadza się w zespolony związek z chromem. W tym celu otrzymaną wyżej mieszaninę z dwuazonowania rozrabia się z 200 częściami wody i dodaje 10%-owego kwasu siarkowego aż do stałego odczynu kwaśnego. Po dodaniu siarczanu chromu ($Cr_2/ISO_4/s$) w ilości odpowiadającej zawartości 5,7 części Cr , ogrzewa się mieszaninę reakcyjną w wyolwionym autoklawie, zaopatrzonym w mieszałko, do temperatury 120° — 125°C i miesza w tej temperaturze w ciągu 15 godzin. Utworzony związek chromowy wytrąca się w przeważającej ilości. Po oziębieniu do temperatury pokojowej odsącza się go i suszy. W tym stanie przedstawia on ciemno zabarwioną substancję, która rozpuszcza się w wodzie z zabarwieniem niebieskim, w rozcieńczonych roztworach wodorotlenków potasowców z zabarwieniem rubinowoczerwonym, a w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem brudno fiołkowym. Z kąpeli zakwaszonej kwasem siarkowym barwi on wełnę na trwały, bardzo równomierny i czysty kolor czerwawoniebieski,

który przy świetle sztucznym pozostaje praktycznie taki sam jak przy świetle dziennym.

Barwnik zawierający chrom, o podobnych właściwościach otrzymuje się, jeśli zamiast 18,8 części 2,5-dwumetoksy-1-amino-4-chlorobenzenu stosuje się 15,3 części 2,5-dwumetoksy-1-aminobenzenu i poza tym postępuje analogicznie.

Przykład III. 15,3 części 2,5-dwumetoksy-1-aminobenzenu dwuazonuje się w znany sposób za pomocą 7 części azotynu sodu w obecności 47 części 38%-owego kwasu siarkowego. Przesączony roztwór związku dwuazonowego wprowadza się przy dobrym mieszanii do oziębionego do temperatury 10°C roztworu 31 części kwasu 1-oksynaftaleno-3,8-dwusulfonowego i 40 części bezwodnego węglanu sodu w 400 częściach wody. Utworzony barwnik, wytrącający się w przeważającej ilości, odsąca się po dodaniu soli kuchennej. Po wysuszeniu przedstawia on ciemnoczerwoną substancję, która rozpuszcza się w rozcieńczonym roztworze węglanu sodu z zabarwieniem czerwonym, a w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem niebieskim. Z kwaśnej kąpieli barwi on wełnę na kolor czerwony.

Barwnik ten przeprowadza się w zespolony związek z chromem, najkorzystniej bez uprzedniego suszenia. W tym celu otrzymany jak wyżej barwnik w postaci pasty rozrabia się z 1000 części gorącej wody i dodaje 10%-owego kwasu siarkowego aż do słabego odczynu kwaśnego. Po dodaniu zasadowego siarczanu chromu ($Cr \cdot OH \cdot SO_4$) w ilości odpowiadającej zawartości 5,7 części Cr , ogrzewa się mieszaninę reakcyjną w wyolwionym autoklawie, zaopatrzonym w mieszadło, do temperatury 115° — 125°C i miesza w tej temperaturze w ciągu 15 godzin. Utworzony związek chromowy wytrąca się w przeważającej ilości. Można go wytrącić całkowicie przez dodanie chlorku sodu. Po oziębieniu do temperatury pokojowej barwnik odsąca się. W stanie suchym przedstawia on ciemno zabarwioną substancję, która rozpuszcza się w rozcieńczonym roztworze węglanu sodu z zabarwieniem czerwoniębieskim a w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem fioletowoczerwonym. Z kąpieli zakwaszonej kwasem siarkowym barwi on wełnę na trwałą, bardzo równomierny kolor niebieski, który przy świetle sztucznym pozostaje praktycznie taki sam jak przy świetle dziennym.

Barwnik zawierający chrom, o podobnych właściwościach otrzymuje się, jeśli zamiast 15,3 części 2,5-dwumetoksy-1-aminobenzenu stosuje się 18,8 części 2,5-dwumetoksy-4-chloro-1-aminobenzenu, a poza tym postępuje analogicznie.

Przykład IV. 19,8 części 2,5-dwumetoksy-4-nitro-1-aminobenzenu dwuazonuje się w znany sposób za pomocą 7 części azotynu sodu w obec-

ności 115 części 30%-owego kwasu solnego. Przesączony roztwór związku dwuazonowego wprowadza się przy dobrym mieszanii do oziębionego do temperatury 10°C roztworu 23 części kwasu 2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i 100 części bezwodnego węglanu sodu w 800 częściach wody. Utworzony barwnik wytrącający się w przeważającej ilości, odsąca się. Po wysuszeniu przedstawia on ciemnoczerwoną substancję, która rozpuszcza się w rozcieńczonym roztworze węglanu sodu z zabarwieniem paśnoczerwonym, a w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem niebieskim. W kwaśnej kąpieli barwi on wełnę na kolor czerwony.

Barwnik ten przeprowadza się w zespolony związek z chromem, najkorzystniej bez uprzedniego suszenia. W tym celu otrzymany jak wyżej barwnik w postaci pasty rozrabia się z 1000 części gorącej wody i dodaje 10%-owego kwasu siarkowego aż do stałego odczynu kwaśnego. Po dodaniu siarczanu chromu ($Cr_2/SO_4/3$) w ilości odpowiadającej zawartości 5,7 części Cr , ogrzewa się mieszaninę reakcyjną w wyolwionym autoklawie, zaopatrzonym w mieszadło, do temperatury 120° — 125°C i miesza w tej temperaturze w ciągu 20 godzin. Utworzony związek chromowy wytrąca się w przeważającej ilości. Odsąca się go na gorąco i przemywa tak długo gorącą wodą, aż przesącz początkowo żółty będzie miał zabarwienie czysto niebieskawe. Osad z filtru ogrzewa się do temperatury 60°C z 200 częściami wody i 15 częściami 30%-owego roztworu wodorotlenku sodu, przy czym barwnik zawierający chrom przechodzi do roztworu. Z przesączonego roztworu barwnika można wytrącić zespolony związek chromowy przez dodanie chlorku sodu i zubożenie przy pomocy rozcieńczonego kwasu solnego. W stanie suchym barwnik przedstawia ciemno zabarwioną substancję, która rozpuszcza się w rozcieńczonym roztworze węglanu sodu z zabarwieniem fioletkoniębieskim, a w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem szaroniebieskim. Z kąpieli zakwaszonej kwasem siarkowym barwi on wełnę na trwałą, bardzo równomierny kolor szaroniebieski.

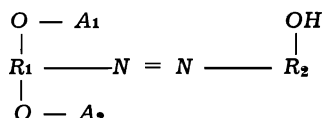
Barwnik zawierający chrom, o podobnych właściwościach farbiarskich otrzymuje się, jeśli zamiast kwasu 2-oksynaftaleno-4-sulfonowego stosuje się tę samą ilość kwasu 2-oksynaftaleno-6-sulfonowego, przeprowadza chromowanie w autoklawie w ciągu 25 godzin w temperaturze 125 — 130°C, a poza tym postępuje analogicznie. Otrzymuje się wtedy barwnik, mający postać ciemnego proszku, który rozpuszcza się w rozcieńczonym roztworze węglanu sodu z zabarwieniem niebieskim, a w stężonym

kwasicie siarkowym z zabarwieniem pasowoczerwonym. Z kąpeli zakwaszonej kwasem siarkowym barwi on wełnę na trwałe, bardzo równomierny kolor szaroniebieski.

Przykład V. Do kąpeli farbiarskiej o składzie: 2 części barwnika zawierającego chrom, otrzymanego według przykładu II, 40 części 10%-owego kwasu siarkowego i 3000 części wody, wprowadza się w temperaturze 40°C — 100 części dobrze zwilżonej wełny i ogrzewa kąpiel wolno do wrzenia. Po 1/4 godzinnym gotowaniu dodaje się dalszych 40 części 10%-owego kwasu siarkowego i barwi w temperaturze wrzenia w ciągu 1 1/2 godziny. Następnie płucze się wełnę zimną wodą i suszy. Wełna zostaje zabarwiona na czysty kolor niebieski.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania barwników jednoazowych zawierających chrom, znamieny tym, że barwniki jednoazowe o wzorze ogólnym



w którym R₁ oznacza wolną od siarki, aromatyczną resztę szeregu benzenowego, zawierającą podstawniki

—N=N—, —O—A₁ i —O—A₂ w położeniu 1,2,5 względem siebie, A₁ i A₂ oznaczają reszty alkyłowe, a R₂ oznacza resztę naftalenową, która zawiera jedną lub dwie

grupy sulfonowe i w jednym z położen 1 lub 2 związana jest z grupą azową, a w drugim z położen 1 lub 2 z grupą wodorotlenową, traktuje się w temperaturze powyżej 100°C, pod ciśnieniem, związkiem chromu odszczepiającym resztę A₁ i tworzącym z barwnikiem związek zespolony.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako materiały wyjściowe stosuje się takie barwniki jednoazowe o podanym wzorze, w których reszty alkyłowe A₁ i A₂ zawierają co najwyżej 4 atomy węgla.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że jako materiały wyjściowe stosuje się takie barwniki jednoazowe o podanym wzorze, w których reszta R₁ posiada podstawnik w położeniu 4.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że jako materiały wyjściowe stosuje się takie barwniki jednoazowe o podanym wzorze, w których reszta R₁ posiada jako podstawnik w położeniu 4 atom chloru, a R₂ — OH oznacza resztę kwasu 1-oksynaftalenodwusulfonowego związaną z grupą azową w położeniu 2.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że jako materiały wyjściowe stosuje się takie barwniki jednoazowe o podanym wzorze, w których A₁ i A₂ oznaczają reszty metylowe.

Ciba Société Anonyme

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych